

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-144751

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

4/90

4/90

B

4/92

4/92

8/02

8/02

E

8/06

8/06

A

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平9-323807

(22) 出願日

平成9年(1997)11月10日

(71) 出願人 000228198

エヌ・イーケムキャット株式会社

東京都港区浜松町2丁目4番1号

(72) 発明者 堤 泰行

茨城県日立市大沼町4-13-11

(72) 発明者 佐藤 淳二

千葉県市川市福栄1-17-20 パストラル

ハイツ203号

(72) 発明者 伊藤 賢

千葉県市川市南大野2-4 B507

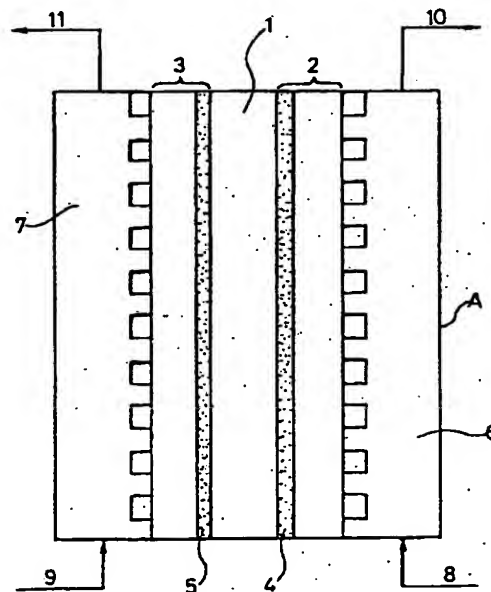
(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54) 【発明の名称】 直接型ジメチルエーテル燃料電池、直接型積層ジメチルエーテル燃料電池システム、発電方法および前記燃料電池用電極触媒

(57) 【要約】

【課題】 HC改質型燃料電池の複雑性を解消し、直接型燃料電池での燃料の貯蔵・積載方法の問題を解消し、燃料として毒性もなく、発電効率も向上でき、且つ炭化水素燃料から直接、常温付近で発電する燃料電池として、従来の直接型メタノール燃料電池より高性能な直接型ジメチルエーテル燃料電池を得る。

【解決手段】 プロトン導電性電解質部と、それを挟持する一対のガス拡散性のカソードおよびアノードとを有し、前記各電極は電解質側に貴金属含有電極触媒層を備え、ガス拡散電極の触媒層と反対側にはそれぞれカソードガス側分配板およびアノード側ガス分配板を配し、ジメチルエーテルと水蒸気をアノードに、酸素又は空気をカソードにそれぞれ供給して燃料電池を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン導電性の電解質と、該電解質を挟んで設けられた一対のアノードおよびカソードと、前記アノードに燃料ガス及び水蒸気が直接供給される構造を有してなる直接型燃料電池において、前記燃料ガスがジメチルエーテルであることを特徴とする直接型ジメチルエーテル燃料電池。

【請求項2】 前記アノードおよびカソードの各電極が前記電解質と接する面に、貴金属を含有する電極触媒層を有する請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】 前記貴金属が白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、金および銀からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項2記載の燃料電池。

【請求項4】 前記電解質がイオン交換膜よりなり、これにより固体高分子膜型燃料電池を形成する請求項1記載の燃料電池。

【請求項5】 a) 請求項1～4のいずれか1項に記載の燃料電池が、前記アノードの外側に該アノードに燃料ガスを供給するために設けられたアノード側ガス分配板と、前記カソードの外側に該カソードに酸化剤ガスを供給するために設けられたカソード側ガス分配板とを有するものであり、かかる燃料電池がユニットセルとして2以上直列に連結されてなる積層燃料電池であって、1つのユニットセルのアノード側ガス分配板又はカソード側ガス分配板が、それぞれ、隣接するユニットセルのカソード側ガス分配板又はアノード側ガス分配板と接してなり、一端のユニットセルの端部電極またはその端部ガス分配板と他端のユニットセルの端部電極またはその端部ガス分配板との間で導通を取り出せるようになっている積層燃料電池；

b) 前記積層燃料電池の各アノードに気体状ジメチルエーテルと水蒸気を供給するアノード側ガス供給系；および

c) 前記積層燃料電池の各カソードで発生する反応生成物を排出するカソード側ガス排出系を備えてなる直接型ジメチルエーテル積層燃料電池システム。

【請求項6】 さらに、前記カソード側ガス排出系で得られた排気からの少なくとも一部の水蒸気を分離し、これを前記アノード側ガス供給系にリサイクルする水蒸気リサイクル手段を備えてなる請求項5に記載のシステム。

【請求項7】 各ユニットセルのプロトン導電性電解質がイオン交換膜よりなり、これにより固体高分子膜型燃料電池を形成する請求項5に記載のシステム。

【請求項8】 気体状ジメチルエーテルと水蒸気とを酸

化剤ガスおよびプロトン導電性電解質の存在下に反応させ、得られる自由エネルギーを電気エネルギーに変換して発電させることを特徴とする発電方法。

【請求項9】 前記反応で生成する水蒸気を反応系にリサイクルしながら、反応を続ける請求項8記載の発電方法。

【請求項10】 前記プロトン導電性電解質が固体高分子電解質である請求項8記載の発電方法。

【請求項11】 白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、金および銀からなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を含んでなる請求項1～4項のいずれか1項に記載の直接型ジメチルエーテル燃料電池に用いられる電極触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はジメチルエーテルを燃料とする燃料電池に関し、より詳しくは、ジメチルエーテルと水蒸気とを直接アノードに供給して発電させるプロトン電解質燃料電池、例えば、燃料電池自動車の推進力として利用されるリン酸型燃料電池あるいはイオン交換膜型燃料電池等の直接型ジメチルエーテル燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】都市環境保全および地球環境保全の観点から、輸送用動力源として内燃機関に代わる燃料電池推進力の開発が進められている。その燃料として何を利用するかは輸送用燃料電池の実用化の鍵となっている。

【0003】最もクリーンな燃料は水素であるが、水素はその貯蔵・積載方法に課題が多く、インフラの整備に多大なコストが予想される。他方、ガソリンや軽油のような従来の内燃機関燃料と同様に手軽に充填できる燃料としてはメタノールが知られている。実際、将来のバス・トラック・乗用車や鉄道車両・船舶の推進力としてメタノール改質型燃料電池や直接型メタノール燃料電池の開発が進められている。

【0004】しかし、石油代替燃料として液化天然ガスと並び注目されてきたメタノールの利用は期待されたようには進んでいない。その利用が広範に進まない理由の一つは、メタノールの毒性にある。他方、最近、低位炭から合成ガスを經由して、安価にジメチルエーテルを合成する技術の開発が進められている。ジメチルエーテルは下記表1に見るようにメタノールに比べ遥かに毒性が低く、室温近くで容易に液化する性質とあいまって、輸送用燃料電池の燃料として利用される可能性が高い。

【0005】

【表1】

DMEおよび関連化合物の生体に対する影響

項目	DME	ジメチルエーテル	メタノール	LPG
毒性の概要	軽微な麻酔性	皮膚刺激性 (脱脂、炎症) 覚醒作用 (眩暈、昏倒) 慢性毒性	粘膜刺激性 視神経障害 (眼痛、失明) 中枢神経障害 (頭痛、失神)	軽微な麻酔性
急性毒性 LC ₅₀ (吸入、ラット) *1	337g/m ³ /4h *2	73g/m ³ /2h	64g/m ³ /4h	658g/m ³ /4h
許容濃度 (ppm)				
15分以下短時間暴露限度 (TLV-STEL) **3	1000 *5	500	250	1250
1日8時間労働加重平均濃度 (TLV-TWA) **4	1000 *5	400	200	1000

*1 生物の50%死亡率に対する濃度および時間

(The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data, 1988)

*2 Chemical Times & Trends, January 1987, 40-54

*3 *4 ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1978)
による勧告値

*5 Chemical Times & Trends, October 1987, 38-41)

【0006】輸送用燃料電池としては、比較的低温で始動可能なプロトン電解質燃料電池が適している。しかし、プロトン電解質燃料電池に直接供給して発電できる燃料として使用されているのは、前述のような問題が多い水素とメタノールのみであり、また近年開発が進められている固体高分子電解質膜を用いる直接型メタノール燃料電池でも出力特性（出力密度）はまだ不十分であり実用化に至っていない。更に、プロトン電解質燃料電池に改質器を組み合わせたシステムも公知であるが、改質器を組み合わせると、システムが複雑になり、熱効率の低下を来す。

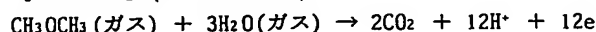
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、燃料としてジメチルエーテルを用いることにより、炭化水素（HC）改質型燃料電池における装置としての複雑性を解消すると共に、直接型燃料電池における燃料の貯蔵・積載方法の問題を解消し、しかも燃料として毒性もなく、且つ炭化水素燃料から直接、常温付近で発電する燃料電池として、従来の直接型メタノール燃料電池より発電効率を向上できる直接型ジメチルエーテル燃料電池、直接型ジメチルエーテル積層燃料電池システムおよび発電方法を提供することである。

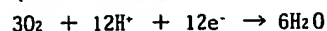
【0008】本発明者等は特に、改質器を必要としない従来の直接型燃料電池における燃料の問題を解消するため、燃料としてジメチルエーテルに着目した。即ち、ジメチルエーテルがアノードで水蒸気と直接電気化学的に反応し、酸化されて電解質にプロトンを供給し、同時にアノード端子に接続された導線から外部回路に電子を供給し、この電子がカソード端子からカソードに至り、そこで電解質から供給された前記プロトンの存在下で空気中の酸素分子を電気化学的に還元できるならば、直接型

ジメチルエーテル燃料電池を構成することが期待できる。この場合、前記燃料電池のシステム効率を高めるには、カソードで発生した水（ガス）をアノードにリサイクルする機構を備えることが必要になることも考えられる。このような直接型ジメチルエーテル燃料電池のアノードおよびカソードにおける反応は次の通りである。

【0009】（アノード反応）



（カソード反応）



（総括反応）



他方、前記固体高分子電解質膜を用いる直接型メタノール燃料電池において出力密度を十分向上できない原因の一つは、メタノールがイオン交換膜中をアノードからカソードへと透過する、所謂クロスオーバー現象による効率低下にあると考えられる。

【0010】本発明者等は、代表的なイオン交換膜であるNafionTM 117(Dupont de Nemours社製商品名)に対するメタノールとジメチルエーテルとの透過速度を比較し、ジメチルエーテルの透過速度が小さいことを見出した。このことは直接型メタノール燃料電池よりも直接型ジメチルエーテル燃料電池の方が高効率を発揮できる可能性を示唆している。

【0011】そこで、本発明者等は、プロトン電解質を用いる直接型ジメチルエーテル燃料電池の可能性を探索し、従来のHC改質型燃料電池や直接型メタノール燃料電池よりも高効率で環境適合性の高い直接型ジメチルエーテル燃料電池、直接型ジメチルエーテル積層燃料電池およびそれらの発電方法を見出し、本発明を完成するに至

った。

【0012】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、プロトン導電性の電解質と、該電解質を挟んで設けられた一対のアノードおよびカソードと、前記アノードに燃料ガス及び水蒸気が直接供給される構造を有してなる直接型燃料電池において、前記燃料ガスがジメチルエーテルであることを特徴とする直接型ジメチルエーテル燃料電池を提供する。上記直接型ジメチルエーテル燃料電池においては、アノードおよびカソードの各電極が前記電解質と接する面に、貴金属を含有する電極触媒層を有することが好ましい。

【0013】また本発明は、

a) 上記の燃料電池が、前記アノードの外側に該アノードに燃料ガスを供給するために設けられたアノード側ガス分配板と、前記カソードの外側に該カソードに酸化剤ガスを供給するために設けられたカソード側ガス分配板とを有するものであり、かかる燃料電池がユニットセルとして2以上直列に連結されてなる積層燃料電池であって、1つのユニットセルのアノード側ガス分配板又はカソード側ガス分配板が、それぞれ、隣接するユニットセルのカソード側ガス分配板又はアノード側ガス分配板と接してなり、一端のユニットセルの端部電極またはその端部ガス分配板と他端のユニットセルの端部電極またはその端部ガス分配板との間で導通を取り出せるようになっている積層燃料電池；

b) 前記積層燃料電池の各アノードに気体状ジメチルエーテルと水蒸気を供給するアノード側ガス供給系；および

c) 前記積層燃料電池の各カソードで発生する反応生成物を排出するカソード側ガス排出系を備えてなる直接型ジメチルエーテル積層燃料電池システムを提供する。

【0014】上記直接型ジメチルエーテル燃料電池および直接型ジメチルエーテル積層燃料電池システムの各ユニットセルに用いられるプロトン導電性電解質はイオン交換膜よりなり、これにより固体高分子膜型燃料電池を形成することが好ましい。上記直接型ジメチルエーテル燃料電池および直接型ジメチルエーテル積層燃料電池システムの各ユニットセルの電極触媒層に使用される貴金属は白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、金および銀からなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0015】また前記直接型ジメチルエーテル積層燃料電池システムにおいては、前記カソード側ガス排出系で得られた排気からの少なくとも一部の水蒸気を分離し、これを前記アノード側ガス供給系にリサイクルする水蒸気リサイクル手段を備えていることが好ましい。さらに本発明は、別の観点から、気体状ジメチルエーテルと水蒸気とを酸化剤ガスおよびプロトン導電性電解質の存在

下に反応させ、得られる自由エネルギーを電気エネルギーに変換して発電させることを特徴とする発電方法を提供する。

【0016】この発電方法では前記反応で生成する水蒸気を反応系にリサイクルしながら、反応を続けることが好ましい。またこの反応で使用されるプロトン導電性電解質は固体高分子電解質であることが好ましい。さらにまた本発明は、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、金および銀からなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を含んでなる前記した全ての直接型ジメチルエーテル燃料電池に用いられるアノードおよび/またはカソード用の電極触媒を提供する。

【0017】

【発明の実施の態様】本発明の直接型ジメチルエーテル燃料電池は、例えば、プロトン導電性の電解質部と、これを挟んで設けられた一対のガス拡散性のアノードおよびカソードと、前記アノードおよびカソードは、電解質部側にそれぞれ、貴金属含有アノード電極触媒層および貴金属含有カソード電極触媒層を備え、前記アノードおよびカソードの各電解質部と反対側にはそれぞれ、アノードに燃料ガスを供給するアノード側ガス分配板およびカソードに酸化剤ガスを供給するカソード側ガス分配板が配置され、前記アノードとカソードとの間で導通が取り出されるようにした直接型燃料電池本体に、アノード側ガス供給系、カソード側ガス供給系、アノード側ガス排出系およびカソード側ガス排出系を付設して構成され、アノードに気体状ジメチルエーテルと水蒸気との混合ガスを供給すると共に、カソードに酸素または空気を供給するようにしたものである。アノードに気体状ジメチルエーテルと水蒸気との混合ガスを供給し、同時にカソードに酸素または空気を供給するために、アノード側ガス供給系にはジメチルエーテル供給装置および水蒸気供給装置を連結することが好ましい。

【0018】上記一例の直接型ジメチルエーテル燃料電池を、図1で説明すると、この燃料電池はプロトン導電性の電解質部1とそれを挟んで設けられた一対のガス拡散性のアノード2およびカソード3とを有している。前記アノード2およびカソード3の両電極は、電解質部1の側にそれぞれ貴金属含有アノード電極触媒層4および貴金属含有カソード電極触媒層5を備えている。アノード2およびカソード3の両電極の電解質部と反対側にはそれぞれ、アノード2に燃料ガスを供給するアノード側ガス分配板6およびカソードに酸化剤ガスを供給するカソード側ガス分配板7が配置され、両電極2、3間または両ガス分配板6、7間〔ガス分配板が後述するセパレーター（集電体）を兼ねる場合〕で導通を取り出せるようにした直接型燃料電池の本体Aが形成されている。この本体Aにはアノード側ガス供給系8、カソード側ガス供給系9、アノード側ガス排出系10およびカソード側

ガス排出系11が付設されている。前記アノード側ガス供給系には気体状ジメチルエーテル供給源として、ジメチルエーテル供給装置（図示せず）が、また水蒸気供給源として、水蒸気供給装置（図示せず）が連結されている。

【0019】また、本発明の直接型ジメチルエーテル積層燃料電池システムの一例を、図2で説明すると、このシステムは、直接型燃料電池本体A（図1参照、）即ち、プロトン導電性の電解質部とそれを挟んで設けられた一対のガス拡散性のアノード電極およびカソード電極と、前記アノードおよびカソードの両電極はそれぞれ電解質部側に貴金属含有アノード電極触媒層および貴金属含有カソード電極触媒層を有し、前記アノードおよびカソードの両電極の電解質部とは反対側にそれぞれ配置された、アノードに燃料ガスを供給するアノード側ガス分配板およびカソードに酸化剤ガスを供給するカソード側ガス分配板とを備えた直接型燃料電池本体Aをユニットセルとし、これを、ガス不透過性で且つ電子導電性のセパレーター板12、12'を介し、または介さずに、一つのユニットセルA1のアノード側ガス分配板（図示せず）に隣接ユニットセルA2のカソード側ガス分配板

（図示せず）が重なるように複数個連結し、こうして形成された積層体の一方の端部ユニットセルA1の端部電極（図示せず）と他方の端部ユニットセルA3の端部電極（図示せず）との間、または端部ユニットセルA1の端部ガス分配板（図示せず）と他方の端部ユニットセルA3の端部ガス分配板（図示せず）との間（ガス分配板が集電体を兼ねる場合）で導通を取り出せるようにした直接型積層燃料電池本体Bを形成し、主アノード側ガス供給系8'〔各ユニットセルのアノード側ガス供給系

（図1の8の先端部分）に連通する〕、主カソード側ガス供給系9'〔各ユニットセルのカソード側ガス供給系（図1の9の先端部分）に連通する〕、主アノード側ガス排出系10'〔各ユニットセルのアノード側ガス排出系（図1の10の後端部分）に連通する〕および主カソード側ガス排出系11'〔各ユニットセルのカソード側ガス排出系（図1の11の後端部分）に連通する〕を付設し、前記アノードには気体状ジメチルエーテルと水蒸気との混合ガスが供給できるようにし、主カソード側ガス排出系11'と主アノード側ガス供給系8'との間には、主カソード側ガス排出系11'の排気中から反応生成物として水蒸気の少なくとも一部を分離し、この分離した水蒸気を前記主アノード側ガス供給系にリサイクルする機構（水蒸気リサイクル手段）13を連結したもので、このシステムによりアノードに燃料ガスとして気体状ジメチルエーテルと水蒸気との混合ガスを供給し、カソード側ガス供給系に酸化剤ガスとして酸素または空気を供給し、主カソード側ガス排出系から分離した水蒸気を主アノード側ガス供給系にリサイクルしながら発電することができる。なお、アノードに気体状ジメチルエー

テルと水蒸気との混合ガスが供給するには、主アノード側ガス供給系8'に例えばジメチルエーテル供給装置および水蒸気供給装置を連結することが好ましい。

【0020】さらに本発明の発電方法を具体的に説明すると、図1に示すような直接型ジメチルエーテル燃料電池、即ち、プロトン導電性の電解質部とそれを挟持する一対のガス拡散性のアノード電極およびカソード電極とを有し、アノードおよびカソードの両電極の各々の電解質部側にそれぞれ貴金属含有アノード電極触媒層および貴金属含有カソード電極触媒層を配置し、アノードおよびカソードの両電極の電解質部と反対側にはそれぞれ、アノードに燃料ガスを供給するアノード側ガス分配板およびカソードに酸化剤ガスを供給するカソード側ガス分配板を配置し、両電極間で導通を取り出せるようにした燃料電池本体にアノード側ガス供給系、カソード側ガス供給系、アノード側ガス排出系およびカソード側ガス排出系を付設し、前記アノード側ガス供給系に燃料ガスとして気体状ジメチルエーテルと水蒸気との混合ガスを供給し、前記カソード側ガス供給系に酸化剤ガスとして酸素または空気を供給することにより、アノード側及びカソード側でそれぞれ前述した反応を起こさせ、発電させる。

【0021】本発明の発電方法の他の例としては、図2に示すような直接型ジメチルエーテル積層燃料電池システム、即ちプロトン導電性の電解質部とそれを挟んで設けられた一対のガス拡散性のアノード電極およびカソード電極と、前記アノードおよびカソードの両電極はそれぞれ電解質部側に貴金属含有アノード電極触媒層および貴金属含有カソード電極触媒層を有し、前記アノードおよびカソードの両電極の電解質部とは反対側にそれぞれ配置された、アノードに燃料ガスを供給するアノード側ガス分配板およびカソードに酸化剤ガスを供給するカソード側ガス分配板とを備えた直接型燃料電池本体Aをユニットセルとし、これを、ガス不透過性で且つ電子導電性のセパレーター板を介し、または介さずに、一つのユニットセルのアノード側ガス分配板に隣接ユニットセルのカソード側ガス分配板が重なるように複数個連結し、こうして形成された積層体の一方の端部ユニットセルの端部電極と他方の端部ユニットセルの端部電極との間で導通を取り出せるようにした直接型積層燃料電池本体Bを形成し、この本体Bに主アノード側ガス供給系、主カソード側ガス供給系、主アノード側ガス排出系および主カソード側ガス排出系を付設し、前記アノードには気体状ジメチルエーテルと水蒸気との混合ガスを供給できるようにし、主カソード側ガス排出系と主アノード側ガス供給系との間には、主カソード側ガス排出系の排気中から反応生成物として水蒸気の少なくとも一部を分離し、この分離した水蒸気を前記主アノード側ガス供給系にリサイクルする機構（水蒸気リサイクル手段）を連結した直接型ジメチルエーテル積層燃料電池システムを用い、

主アノード側ガス供給系には燃料ガスとして気体状ジメチルエーテルと水蒸気との混合ガスを供給し、主カソード側ガス供給系には酸化剤ガスとして酸素または空気を供給し、主カソード側ガス排出系から分離した水蒸気を主アノード側ガス供給系にリサイクルしながら、前述のようなアノード反応およびカソード反応に従って発電させる。次に、本発明の直接型ジメチルエーテル燃料電池および直接型ジメチルエーテル積層燃料電池システムに使用される各部材について説明する。

【0022】プロトン導電性の電解質部

本発明の直接型燃料電池を構成するプロトン導電性電解質部としては、シリコンカーバイド等の耐酸性セラミックス微粉末をテフロンで結着させたマトリックスに硫酸やリン酸等の液体の酸を含浸させたものを用いることができる。またモリブドリン酸、タングストリン酸等のヘテロポリ酸の固体電解質を膜状に成形したものや固体高分子電解質膜が使用される。特に、固体高分子電解質膜が好適に使用される。固体高分子電解質膜としては、パーフルオリネーテッドスルホン酸の重合体膜、例えば Dupont社から市販されているNafion™ 117或は112、旭化成のAciplex™ EW900等が使用される。

【0023】アノード電極、カソード電極

本発明の燃料電池を構成するアノードおよびカソードの一对のガス拡散性電極は、上記のプロトン導電性電解質部を挟んで、これに接して構成される。アノードおよびカソードの電解質部側にはそれぞれ前述の式1および式2の電極反応を促進する貴金属を含む電極触媒層が形成されている。ここで使用される貴金属は、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、金(Au)および銀(Ag)からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が好ましい。本発明の燃料電池において、電解質部にリン酸を用いたリン酸型燃料電池は、電極触媒層は、予めテフロンで撥水処理したカーボンペーパーやカーボンクロスからなる電極基質の片方の面に電極触媒をテフロンで結着して構成される。

【0024】リン酸型燃料電池用電極触媒のうち、カソード用触媒としては、好ましくは、白金或は、白金と、Ir, Rh, Pd, およびAuからなる群の少なくとも1種との合金、あるいは白金と、Al, Ga, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuからなる卑金属元素の少なくとも1種との合金を、BET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g} \sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ の、カーボンブラック、アセチレンブラック等の導電性カーボンからなり、少なくとも一部をグラファイト化して耐酸性を持たせたカーボン担体に、分散担持させてなる担持触媒が用いられる。アノード用触媒としては、好ましくは、白金、あるいは白金と、Os, Ru, Ir, Rh, PdおよびAuからなる群の少なくとも1種との合金を、BET比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g} \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ の比較的比表面積の高い導電性カーボン担体に分散担持させてなる触媒が用い

れる。リン酸型燃料電池の電極触媒の場合、白金、あるいは白金と他の貴金属との合計の触媒全体の重量に対する担持率は通常5～30重量%である。

【0025】他方、本発明の固体高分子膜燃料電池（電解質部に固体高分子膜を用いたもの）では、電極触媒層は、リン酸型燃料電池の場合と同様予めテフロンで撥水処理した電極基質の他方の面に電極触媒をテフロンで結着して構成してもよいし、固体高分子膜の表裏にそれぞれアノードおよびカソード用の電極触媒をパーフルオリネーテッドスルホン酸のアイオノマーで直接結着させて形成してもよい。触媒層を電極基質の表面に被覆する場合は、電解質膜とこれを挟持する一对の電極とを接合する際に、アノードおよびカソードの各電極触媒層にパーフルオリネーテッドスルホン酸のアイオノマー溶液を含浸させて、電極触媒と電解質との接触効率を高めることが好ましい。電解質膜の表裏に直接電極触媒層を形成する場合は、触媒層形成後、テフロンで撥水処理した一对の電極基質を表裏に接合してガス拡散層を形成する。

【0026】本発明の固体高分子膜燃料電池では、カソード用触媒としては好ましくは、白金、或は白金とIr, Rh, Pd, AuおよびAgからなる群の少なくとも1種との合金、或は白金とAl, Ga, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuからなる卑金属元素の少なくとも1種との合金を、BET比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の、カーボンブラック、アセチレンブラック等の導電性カーボン担体に、対触媒担持率20～60重量%で分散担持させてなる担持触媒が用いられる。またアノード用触媒としては、好ましくは、白金、あるいは白金とOs, Ru, Ir, Rh, Pd, AuおよびAgからなる貴金属元素の少なくとも1種との合金を、金属ブラック、合金ブラック、或はPtO₂やPtRuO_x等のアダムス触媒、或はBET比表面積が $200 \sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ の導電性カーボンに対触媒担持率20～60重量%で分散担持した担持触媒が使用される。好適には、白金とOs, Ru, Ir, Rh, PdおよびAuからなる貴金属元素の少なくとも1種との合金を、BET比表面積が $250 \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ の導電性カーボンに対触媒担持率40～60重量%で分散担持した担持触媒が用いられる。

【0027】ガス分配板

本発明の燃料電池のガス分配板としては、一般には導電性カーボン板あるいは金属板の表面に、ガスの流通のために複数本の溝加工をガス供給口からガス排出口まで施したものが使用され、前記溝以外のフラットな面はガス拡散電極基質に密着させ、電子の集電体としての機能を果たさせてもよい。リン酸型燃料電池ではガス分配板を多孔質カーボン板で構成し、その細孔内にリン酸を貯蔵してもよい。

【0028】積層燃料電池ではガス分配板の外側にガス不透過性で且つ導電性のセパレーターを配置し、任意の

ユニットセルのアノードとこれに隣接するユニットセルのカソードとを導通させ、隣接ユニットセル同士を直接接続する。

【0029】固体高分子膜燃料電池ではガス分配板はガス不透過性で且つ緻密質のカーボン板または金属板で構成して、図3に示すように、通常、積層燃料電池のセパレーターを兼ねさせ、特にセパレーターを設ける必要はない。即ち、端部電極側のガス分配板を除いて、アノード側ガス分配板6の裏面には隣接するユニットセルのカソード用ガス分配溝14を設け、逆にカソード側ガス分配板7の裏面にはアノード用ガス分配溝15を設ける。

【0030】燃料ガス供給装置

次に、本発明の燃料電池の燃料ガス供給について説明する。直接型ジメチルエーテル燃料電池においては、通常、気体状ジメチルエーテル源としてジメチルエーテル供給装置と、水蒸気源として水蒸気供給装置が使用される。ジメチルエーテルは、石炭ガス化プラントからの合成ガスあるいは天然ガス田の排気ガスからの改質合成ガス等から、メタノールを経由してその脱水生成物として得られる。合成されたジメチルエーテルは液化させて低加圧器に充填して市販されている。ジメチルエーテルは市販ボンベから常温で気化させることができ、そのガス配管は燃料電池のアノード側ガスマニホールドに接続する。水蒸気の供給は、ジメチルエーテル供給配管の外に独立した水蒸気供給装置を設けジメチルエーテル供給配管の途中に水蒸気供給装置からの配管を接続して行ってもよいし、ジメチルエーテル供給配管の途中に水蒸気供給装置を組み込んで行ってもよい。例えば、脱イオン水を入れた容器をヒーターで加熱し、加熱された水中にジメチルエーテルを吹き込んでジメチルエーテルを加温、加湿して気体状ジメチルエーテルと水蒸気との混合ガスとしてもよい。水蒸気供給装置から燃料電池本体までのガス配管は、水蒸気の凝縮を防止するために加熱または保温する。要するに、ジメチルエーテルおよび水は、気体状ジメチルエーテルと水蒸気との混合ガスとして燃料電池のアノードに供給する必要がある。

【0031】燃料電池の運転条件

本発明の燃料電池の運転圧力には特に制限はないが、常圧(大気圧)～10気圧(1MPa)の範囲が好適である。運転圧力が低いと、アノードに供給される水蒸気分圧が低くなるので、電池性能が高められないことがある。他方、運転圧力が高いと、電池性能は高められるが、余り高いとジメチルエーテルが液化し、また加圧のための設備費が高価となり好ましくない。燃料電池の運転温度にも特に制限はないが、リン酸型燃料電池の場合は、120℃～240℃、固体高分子膜燃料電池の場合は、-20℃～140℃の範囲が好適である。この温度が高すぎると電解質が安定化せず、蒸発あるいは劣化を加速し好ましくない。また、低すぎると電解質の導電性が低下したり反応物が凝縮、液化して好ましくない。

【0032】水蒸気リサイクル機構

次に、本発明の燃料電池システムにおける水蒸気リサイクル機構について説明する。本発明の燃料電池システムでは燃料ガス利用率が高まると、カソードでの反応で発生する水のモル数がアノードで消費される水のモル数を上回る。カソードからの排気中の水蒸気を未反応の酸素と分離し、分離した水蒸気の少なくとも一部をアノード側ガス供給系にリサイクルすることは、アノード側でのガス供給において水の補給が必要なくなる点で、輸送用燃料電池にとって好ましい。このようにすれば、燃料ガス供給系に外部から補給する水は電池始動時にのみ消費されることになる。このような水のリサイクル機構としては、例えば、カソードからの排気ガスをコンデンサーで冷却、トラップし、トラップされた凝縮水をポンプでアノード側ガス供給系の水蒸気供給装置に送る方法が採用される。

【0033】本発明のプロトン導電性燃料電池のうち、固体高分子膜燃料電池の場合、イオン交換膜のプロトン導電性を確保するためには加湿が必要である。アノードに供給される水蒸気は、電極反応に関与すると同時に電解質膜の加湿にも寄与する。更に、カソード側ガス供給系にも水蒸気供給装置を具備することが好ましい。カソード電極反応自体に水は必要ないが、イオン交換膜のプロトン導電性を確保するためには加湿することが好ましい。発電が開始されれば、アノードで消費されるジメチルエーテル1モル当たり6モルの水蒸気がカソードで発生し、自己加湿が可能であるが、負荷変動や電極反応の膜面内不均一性を考慮すると、外部加湿が好ましい。

【0034】水蒸気の供給は、酸素または空気供給配管の外に独立した水蒸気供給装置を設け酸素または空気供給配管の途中に水蒸気供給装置からの配管を接続して行ってもよいし、酸素または空気供給配管の途中に水蒸気供給装置を組み込んで行ってもよい。例えば、脱イオン水を入れた容器をヒーターで加熱し、加熱された水中に酸素または空気を吹き込んで加湿する方法が採用される。好適には、カソードからの排気から回収された水の一部をカソード加湿用の水蒸気供給装置にリサイクルする。

【0035】

【実施例】実施例1

電極触媒50wt%Pt-担持カーボンの製造：導電性カーボンEC-DJ600(三菱化学社製)50gを脱イオン水1L(リットル)に投入し、これに氷酢酸100mlを加え、攪拌しながら95℃に加熱し、この温度で1時間攪拌し、放冷後、得られたスラリーをヌッチェで濾過し、脱イオン水で洗浄した。この酢酸洗浄済みカーボンを脱イオン水2Lに再度スラリー化し、これに氷酢酸21mlを加え、攪拌しながら白金50gを含む水酸化白金のアンミン水溶液760mlを1時間に亘って徐々に滴下した。滴下終了後、95℃に昇温し、この温度で、99%硝酸1

4. 3mlを脱イオン水500mlに希釈した水溶液を30分に亘って滴下し、30分間攪拌した後、放冷した。濾過洗浄後、得られたケーキを真空中95℃で16時間乾燥した。乾燥固体を窒素雰囲気中で微粉砕し、50wt% Pt-担持カーボン触媒粉末を得た。

【0036】実施例2

電極触媒60wt%Pt-Ru合金(原子比1:1)担持カーボンの製造: 実施例1で得られた50wt%Pt-担持カーボン粉末60gを脱イオン水2Lに加え、攪拌して均一なスラリーとした。ルテニウム16gを含む塩化ルテニウムを340mlの脱イオン水に溶解し、この水溶液をPt-担持カーボンスラリーに15分間で滴下した。次いで、2. 5%苛性ソーダ水溶液を室温で一滴ずつ滴下し、約1時間でpHを7.0に調整した後、50℃に昇温し、この温度で30分間保持した後、放冷した。濾過洗浄後、得られたケーキを真空中95℃、16時間乾燥した。乾燥ケーキを窒素雰囲気中で微粉砕し、10%水素+残部窒素の混合気流下、900℃で1時間処理して60wt%Pt-Ru合金(原子比1:1)担持カーボン触媒粉末75gを得た。

【0037】実施例3

固体高分子膜燃料電池ユニットセルの製造:

1. 触媒層被覆電極の製造: 0.18mm厚のカーボンペーパーTGP-H-060(東レ社製)を6cm×6cmの正方形に裁断した。テフロン30-J(三井フルオロケミカル)30gを取り、脱イオン水360mlに希釈し、5%テフロン溶液を調製した。これにカーボンペーパーを浸し濾過、吸引、乾燥後350℃にて30分焼成し、テフロンドライゲイン5wt%の撥水处理カーボンペーパーを得た。

【0038】実施例1で製造した50%Pt-担持カーボン触媒0.144g(白金として0.072g)100mlをビーカーに取り、脱イオン水30mlと5%テフロン溶液0.92gを加え、超音波ブレンダーで混合し、均一スラリーとした。ハンドスプレーガンにて窒素気流に触媒ペーストを分散させたものを噴霧し、撥水处理済みカーボンペーパーの片面の全面に均一に触媒とテフロン混合物を被覆した。空气中乾燥後、330℃で15分間焼成した。5%Nafion溶液(アルドリッチ社製、パーフルオロネーテッドスルホン酸の重合体のアルコール水溶液)1.0mlに脱イオン水0.7mlを添加した混合溶液を注射器で吸収し、電極の触媒層に少量ずつ全面に亘って塗布した後、室温で1時間風乾し、次いで80℃で1時間乾燥し、Nafion溶液含浸済みPt担持カーボン触媒被覆カーボンペーパーを製造した。同じものを2枚製造し、1枚をアノード用、他の1枚をカソード用とした。他方、実施例2で製造した60wt%Pt-Ru合金担持カーボン触媒0.180g(Pt-Ru合金として0.108g)を用いた他は、上記と同様にしてPt-Ru合金担持カーボン触媒被覆アノードを得た。

【0039】2. 電極-電解質膜接合体の製造: 前記

1. で得られたNafion溶液含浸済みアノード触媒層被覆カーボンペーパーを、触媒層を上にして置き、その上にイオン交換処理済みパーフルオロネーテッドスルホン酸重合体膜Nafion™ 112膜(Du Pont社製)を8cm×8cmに裁断したものを重ね、その上に前記カソード触媒層被覆カーボンペーパーを触媒層を下にして重ねた。全体を均一に100kg/cm²で加圧しホットプレスにて130℃に加熱し、電極-電解質膜接合体を製造した。

10 【0040】3. 固体高分子膜燃料電池ユニットセルの組み立て: 6cm×6cmの正方形部分に幅2mm×深さ2mmの溝をピッチ2mmで並行に加工し、その周囲に深さ3mm×幅3mmの略正方形の溝を掘って形成されたカソード側ガス分配用緻密質カーボン板の前記略正方形の溝に、バイトン(Du Pont社製、フッ化ビニリデン/6-フッ化プロピレン共重合体)のOリングを嵌め込み、その上に電解質膜-電極接合体のカソードカーボンペーパー部分が丁度溝加工部分に当たるように載せ、同電解質膜-電極接合体のカーボンペーパーが接合されていないNafion膜部分がOリングに当たるようにした。次いで同様の溝加工した正方形部分を持つが、Oリング用溝を持たないアノード側ガス分配用緻密質カーボン板を溝加工部分が電解質膜-電極接合体のアノードカーボンペーパー部分に丁度重なるように載せ、次いで上下のカーボン板を、側面にガス配管用コネクターを付けたガス供給マニホールド付きの上下一對のステンレス製天板(各天板の周囲には8本のボルト用孔を有する)で挟んだ。次に上下の天板を貫く8本のボルトを上下左右均一にナットで締め付けた。上下のカーボン板の側面には電流および電圧端子を取り付け、外部回路への導線を配線した。上下のステンレス天板の外面にはパッド状のヒーターを張り付け、固体高分子膜燃料電池ユニットセルを製造した。

【0041】実施例4

直接型ジメチルエーテル燃料電池ユニットセルの発電試験: ジメチルエーテルの液化充填容器(高千穂化学工業)からのガス配管をマスフローコントローラーを経て、水蒸気供給装置に連結した。水蒸気供給装置は、金属製の容器に入りと出のガス配管を取り付け、入り側のガス配管は内部の脱イオン水に挿入し、出側配管は水位より上部に端部を有し、周囲に帯状ヒーターを巻回して加熱できるように、また内部の水温を検知制御できるようにしたバブリング型加湿器とした。水蒸気供給装置の出口からの配管は、燃料電池ユニットセルのアノードガス供給口に接続し、この間の配管には帯状ヒーターを巻回し、配管の温度を水蒸気供給装置の水温と同じ温度に保持した。酸素ボンベからの配管も同様に、マスフローコントローラーを経て水蒸気供給装置に接続し、次いでユニットセルのカソード用ガス供給口に接続した。

50 【0042】ユニットセルの電極有効面積36cm²に対して、ジメチルエーテルを50ml/分、酸素を120ml

／分の流量で供給し、セル運転温度を70℃～100℃、アノード側およびカソード側の水蒸気供給装置の加湿温度を70℃～95℃と変化させて発電させ、I-V特性を評価した。電池の内部抵抗はカレントインターラプター法で測定し、IR補正を行った。カソードおよびアノードとして、各々実施例1で製造した50wt%Pt-担持カーボン触媒を2.0mgPt/cm²被覆した電極を用い、アノード側およびカソード側の加湿温度を80℃、90℃および95℃、セル運転温度を70℃として、ユニットセルの運転を行った。この時のI-V特性を図4に示す。

【0043】比較例1

直接型メタノール燃料電池ユニットセルの発電試験：実施例4において、ジメチルエーテルを気化させて50ml／分の流量で供給する代わりに、メタノールを気化させて100ml／分の流量で供給する以外は、実施例4と同様にして、直接型メタノール燃料電池の発電試験を行なった。カソードおよびアノードとして、それぞれ実施例1で製造した50wt%Pt-担持カーボン触媒を2.0mgPt/cm²被覆した電極を用い、アノード側およびカソード側の加湿温度を80℃、90℃および95℃、セル運転温度を70℃としてこの燃料電池の運転を行った。この時のI-V特性を図5に示す。図4と図5との比較から、メタノールよりもジメチルエーテルの方が同一電流密度で高い端子電圧を与えることが判った。

【0044】実施例5

固体高分子膜積層燃料電池の組み立て：断面積12cm×12cm、厚さ16mm緻密質カーボンブロックの表裏に、ガス分配用の溝を、溝の方向が表と裏で互いに直行するように加工し、各溝の端部にすべての溝に直行する連通溝を設けた。カーボンブロックの側面から表面の溝の端部の連通溝へ通じる貫通孔を表裏おのおの入り口出口2方向ずつ穿った。このような双方向ガス分配板を4枚と、断面積12cm×12cm、厚さ8mmサイズで、実施例3で用いたような単方向ガス分配板を2枚用意した。また、12cm×12cmの正方形のNafion膜を用い、これにサイズ10cm×10cmの、実施例1で製造した50wt%Pt-担持カーボンを被覆したカソード(Pt2.0mg/cm²)と実施例2で製造した60wt%Pt-Ru合金担持カーボン触媒を被覆したアノード(Pt+Ru3.0mg/cm²)とを接合したこと以外は、実施例3の2.と同様にして電極有効面積100cm²の電解質膜-電極接合体を5枚用意した。

【0045】端部ユニットセル用単方向カソード側ガス分配板の上に電解質膜-電極接合体1枚をカソード側を下にして重ね、次いで、双方向ガス分配板をアノード側を下にして重ね、上面のカソード側ガス分配板に次の電解質膜-電極接合体を重ね、これを4回繰り返し、最後に、端部ユニットセル用単方向アノード側ガス分配板を溝の面を下にして重ね、全体を上下2枚のステンレス製

天板で挟み、実施例3の3.と同様ボルトを締め、ステンレス天板の外面にパッド状のヒーターを取り付けた。カーボンブロック積層体の側面にガス供給用および排気用のマニホールドを取り付け、全体を断熱材で包んで保温し、ユニットセルを5個積層した積層燃料電池を得た。

【0046】実施例6

直接型ジメチルエーテル燃料電池システムの発電試験：実施例3の3.において固体高分子膜燃料電池ユニットセルの代わりに、実施例5で製造した積層燃料電池を用い、カソード側排気ガス配管をチーリングユニットで冷却し、凝縮水をトラップに貯め、水を除いたカソード排気は大気中に放出するようにした。水トラップからアノード側およびカソード側水蒸気供給装置に連通する配管を設け、配管の途中に送液ポンプを設けてトラップの水位が上限レベルになった時に送液ポンプが作動しトラップの水位が下限レベルになるまで送液し続け下限レベルに達したら停止する機構とした。送液ポンプ吐出側には逆止弁を設けた。

【0047】このような積層燃料電池システムのアノードにジメチルエーテルを1.5L(リットル)／分の流量で、カソードに酸素を3.6L／分の流量で、それぞれ供給し、アノードおよびカソードの水蒸気供給装置の水温をそれぞれ90℃および70℃とし、積層燃料電池の中央部平均温度90℃にて発電した。運転開始30分で定常状態に達し、15Aで2.5Vの端子電圧を示した。カソード排気系の水トラップには、カソードの水蒸気供給装置から供給される加湿用水蒸気より多い1分間に5ml程度の凝縮水が貯まり、これを20分に1回程度の頻度でアノード側およびカソード側水蒸気供給装置にリサイクルしながら運転を継続した。アノード側およびカソード側水蒸気供給装置の水位は電池運転中低下しなかった。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、燃料としてジメチルエーテルを用いることにより、炭化水素(HC)改質型燃料電池における装置としての複雑性を解消すると共に、直接型燃料電池における燃料の貯蔵・積載方法の問題を解消し、しかも燃料として毒性もなく、且つ炭化水素燃料から直接、常温付近で発電する燃料電池として、従来の直接型メタノール燃料電池より発電効率を向上できる直接型ジメチルエーテル燃料電池、直接型ジメチルエーテル積層燃料電池システムおよび発電方法を提供することである。

【0049】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一例の直接型ジメチルエーテル燃料電池の概略側面図。

【図2】 本発明の一例の直接型ジメチルエーテル積層燃料電池の概略側面図。

【図3】 本発明の高分子膜積層燃料電池の連結した2

つのユニットセル間の一例の概略部分側面図。

【図 4】 実施例 4 で試験した直接型ジメチルエーテル燃料電池ユニットセルの I-V 特性を示す図。

【図 5】 比較例 1 で試験した直接型メタノール燃料電池ユニットセルの I-V 特性を示す図。

【符号の説明】

- 1 ……プロトン導電性電解質部
- 2 ……ガス拡散性アノード
- 3 ……ガス拡散性カソード
- 4 ……貴金属含有アノード電極触媒層
- 5 ……貴金属含有カソード電極触媒層
- 6 ……アノード側ガス分配板
- 7 ……カソード側ガス分配板
- 8 ……アノード側ガス供給系
- 8' ……主アノード側ガス供給系

9 ……カソード側ガス供給系

9' ……主カソード側ガス供給系

10 ……アノード側ガス排出系

10' ……主アノード側ガス排出系

11 ……カソード側ガス排出系

11' ……主カソード側ガス排出系

12、12' ……セパレーター（板）

13 ……水蒸気リサイクル機構（水蒸気リサイクル手段）

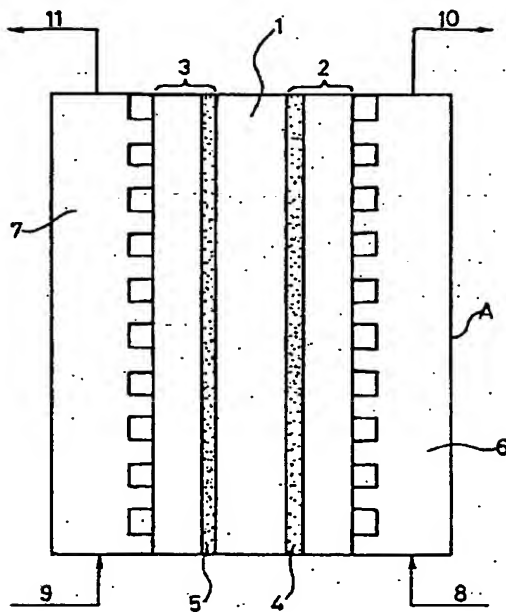
10 14 ……カソード用ガス分配溝

15 ……アノード用ガス分配溝

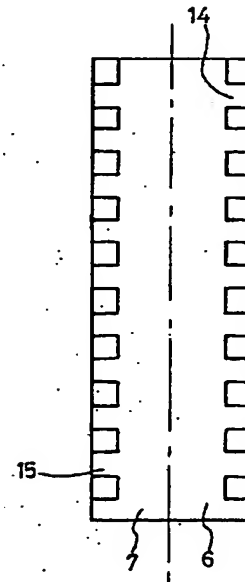
A、A1、A2、A3 ……直接型燃料電池本体（ユニットセル本体）

B ……直接型積層燃料電池本体

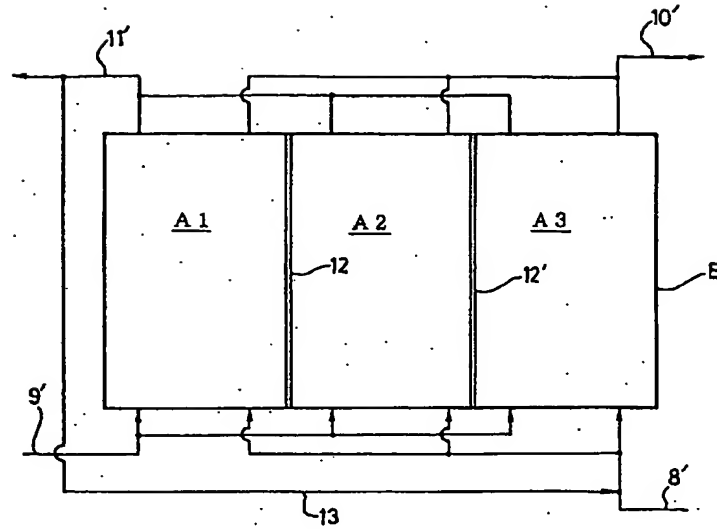
【図 1】



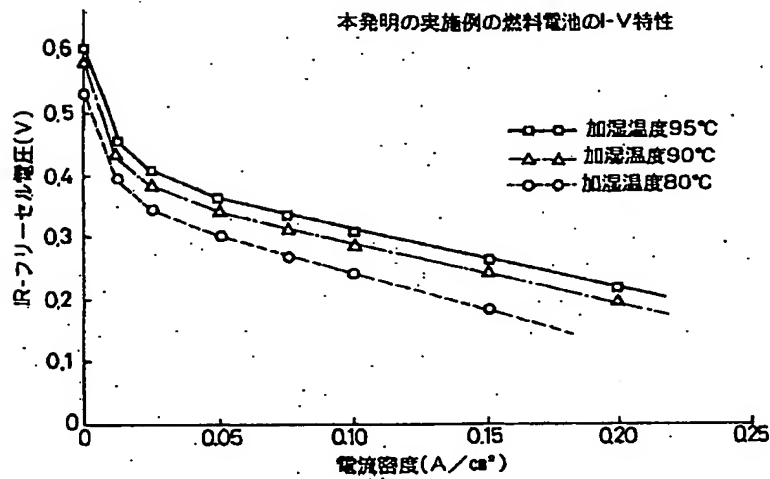
【図 3】



【図 2】

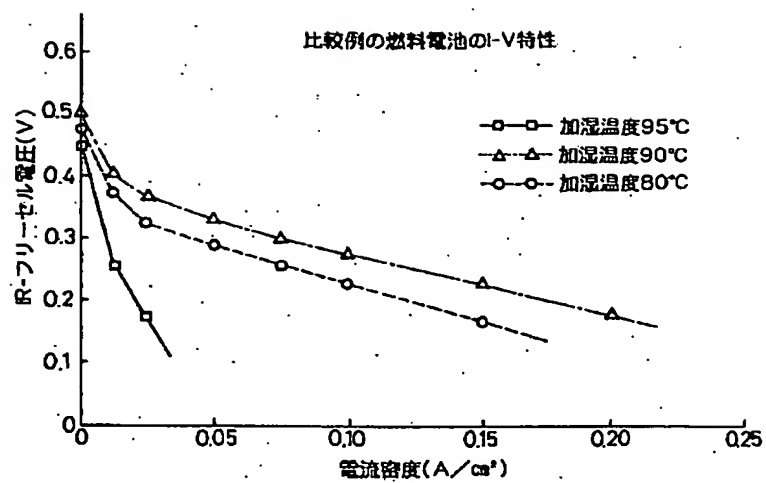


【図 4】



BEST AVAILABLE COPY

【図5】



BEST AVAILABLE COPY